

AN 1992:85923 HCAPLUS
 DN 116:85923
 OREF 116:14615a,14618a
 ED Entered STN: 06 Mar 1992
 TI UV-curable polyurethane (meth)acrylate coatings
 IN Ohashi, Yoshinobu; Takeyama, Shuichi
 PA Yokohama Rubber Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G018-67
 ICS C08F299-06; C08G018-32; C09D005-00; G02B006-44
 CC 42-10 (Coatings, Inks, and Related Products)
 Section cross-reference(s): 35

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	---	-----	-----	-----
PI	JP 03166217	A	19910718	JP 1989-305532	19891124
PRAI	JP 1989-305532		19891124		

AB Compns. useful for coating optical fibers comprise 100 parts polyurethanes prepared from polyols containing 2-30% HOZ1N(R)Z2OH (R1, R2 = C1-3 alkylene; R3 = alkyl, cyclohexyl, CH2CH2OH, CH2CH2CH2OH), 20-150 parts (meth)acrylates, and 0.1-20 parts photoinitiators. Thus, a mixture of PTMG-(methylimino)diethanol (I)-hydrogenated MDI-2-hydroxypropyl acrylate copolymer 50, phenoxyethyl acrylate 19, N-vinylpyrrolidone 5, 2-(2-acryloyloxy-1,1-dimethylethyl)-5-acryloyloxymethyl-5-ethyl-1,3-dioxane 6, FA 713A 10, acryloylmorpholine 10, and photoinitiators 3 parts gave a UV-cured film with tensile modulus 81 kg/mm2 and elongation at break 50%; vs. 55 and 42, resp., when prepared without I.

ST polyurethane acrylate coating photocurable; optical fiber coating photocurable; methyliminodiethanol polyurethane acrylate; reactive diluent polyurethane acrylate

IT Optical fibers
 (photocurable polyurethane acrylate coatings for)

IT Coating materials
 (UV-curable, polyurethane acrylates-reactive diluents, for optical fibers)

IT 111405-08-4 139128-21-5 139128-22-6 139128-23-7
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (coatings, UV-cured, for optical fibers)

IT 88-12-0, uses 999-61-1, 2-Hydroxypropyl acrylate 5117-12-4, Acryloylmorpholine 40220-08-4, FA 731A 48145-04-6, Phenoxyethyl acrylate 87320-05-6, R 604
 RL: USES (Uses)
 (reactive diluents, for photocurable polyurethane acrylates)

PAT-NO: JP403166217A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03166217 A
TITLE: ULTRAVIOLET RAY-CURING TYPE RESIN COMPOSITION
PUBN-DATE: July 18, 1991

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
OHASHI, YOSHINOBU
TAKEYAMA, SHUICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE N/A

APPL-NO: JP01305532
APPL-DATE: November 24, 1989

INT-CL (IPC): C08G018/67, C08F299/06 , C08G018/32 , C09D005/00 , G02B006/44

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject composition suitable as covering material for optical fiber, etc., containing urethane (meth)acrylate obtained by reacting specific polyol compound, diisocyanate compound and a compound containing active hydrogen atom reactive with isocyanate group and polymerizable unsaturated group.

CONSTITUTION: (A) Polyol compound containing 2-30wt.% polyol expressed by the formula (R<SB>1</SB> and R<SB>2</SB> are ethyl or propyl, etc.; R<SB>3</SB> is alkyl or cyclohexyl, etc.) is reacted with (B) diisocyanate compound and (C) a compound containing active hydrogen atom reactive with isocyanate group and polymerizable unsaturated group to obtain urethane (meth)acrylate. Then, 100 pts.wt. said urethane (meth)acrylate is mixed with 20-150 pts.wt. monofunctional (meth)acrylate and/or polyfunctional (meth)acrylate and 0.1-20 pts.wt. photopolymerization initiator to afford the aimed composition giving cured material having high elasticity and high breaking elongation.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1991-256190

DERWENT-WEEK: 199135

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: UV ray-curable resin compsns. prepd. by reaction of
poly:ol with di:isocyanate and isocyanate having active
hydrogen and polymerisable gps.

INVENTOR: OHASHI Y; TAKEYAMA S

PATENT-ASSIGNEE: YOKOHAMA RUBBER CO LTD[YOKO]

PRIORITY-DATA: 1989JP-303332 (November 24, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>JP 03166217 A</u>	July 18, 1991	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 03166217A	N/A	1989JP-303332	November 24, 1989

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	G02B6/44	20060101
CIPS	C08F290/00	20060101
CIPS	C08F299/06	20060101
CIPS	C08G18/32	20060101
CIPS	C08G18/67	20060101
CIPS	C09D5/00	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03166217 A

BASIC-ABSTRACT:

Urethane (meth)acrylates are obtd. by reacting (1) polyol cpd. contg. 2-30 wt.% of polyols of formula (I), (2) diisocyanate cpds. and (3) cpds. contg. isocyanate gp.-reactive active H atoms and polymerisable unsatd. gps. with each other. In (I), R1, R2 = ethyl, propyl or isopropyl gp.; R3 = alkyl, cyclohexyl, -CH2CH2OH, -CH2CH2CH2OH.

USE/ADVANTAGE - UV ray-curable resin compsns. contg. 100 pts. wt. of the urethane (meth)acrylates, 20-150 pts. wt. of monofunctional (meth)acrylates and/or polyfunctional (meth)acrylates and 0.1-20 pts. wt. of photopolymerisation initiators are used as coating agent for optical fibres, hard coating agent for plastics and adhesive. The cured prods. of the resin compsns. have high elasticity, high elongation at rupture and high viscosity.

In an example, polytetramethylene glycol (mol. wt. 850), 0.442 mole, 0.558 mole of n-methyldiethanolamine and 2.05 moles of hydrogenated diphenyl methane diisocyanate were reacted at 70-80 deg.C. for 4 hrs.. 2.10 moles of 2-Hydroxypropyl acrylate, were added to the reaction mixt.. The mixt. was reacted at 80 deg.C. for 15 hrs.. Then, an urethane acrylate (UA) was obtd.. A resin compsn. was obtd. by stirring and mixing 56 pts. (by wt.) of the UA,

21 pts. of phenoxyethyl acrylate, 5 pts. of N-vinyl-pyrrolidone, 8 pts. wt. of 2-(2-acryloxy-1,1-dimethylethyl -5-acryloxy- methyl-5-ethyl-1,3-dioxane, 10 pts. of acryloylmorpholine, 1.8 pt. of 'Irgacure 651' (RTM) and 1.2 pt. of 'Irgacure 907' (RTM) at ordinary temp.. @(8pp Dwg.No.0/0)@

TITLE-TERMS: ULTRAVIOLET RAY CURE RESIN COMPOSITION PREPARATION REACT POLY OL
DI ISOCYANATE ACTIVE HYDROGEN POLYMERISE GROUP

DERWENT-CLASS: A14 A82 A89 G02 L03 P81 V07

CPI-CODES: A01-B03; A01-C01; A02-A09; A04-A03; A04-B09; A05-G01C; A05-G04;
A08-C01; A10-B06; A10-E24; A11-C02B; A12-A05B1; A12-A05F; A12-B07;
A12-L03A; G02-A02C4; G02-A02H; G02-A05; L01-F03A1;

EPI-CODES: V07-F01B1;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 5038U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0013 0036 0224 0226 0499 0506 0604 0646 0912 1176 1297 1298
1329 1345 1678 1758 1774 2016 2020 2021 2022 2148 2152 2198 2206 2207 2285 2300
2556 2622 2628 2635 2682 2723 2724 2726 3205 3311

Multipunch Codes: 02& 028 038 074 076 077 079 081 085 086 101 130 133 150 157
169 170 174 177 203 208 209 212 231 239 240 250 334 341 344 346 353 359 44& 440
441 443 473 477 48- 512 551 560 561 566 567 573 58& 58- 609 649 681 692 723 724

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1991-111026

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1991-195253

⑫ 公開特許公報(A)

平3-166217

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月18日

C 08 G 18/67
C 08 F 299/06
C 08 G 18/32
C 09 D 5/00
G 02 B 6/44

NFA
MRW
NDS
PNW
3 2 1

7602-4J
7445-4J
7602-4J
7038-4J
7036-2H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 紫外線硬化型樹脂組成物

⑯ 特 願 平1-305532

⑰ 出 願 平1(1989)11月24日

⑱ 発 明 者 大 橋 義 暢 神奈川県平塚市達上ヶ丘4-50
⑱ 発 明 者 武 山 秀 一 神奈川県平塚市南原1-28-1
⑲ 出 願 人 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
⑳ 代 理 人 弁理士 渡辺 望 稔 外1名

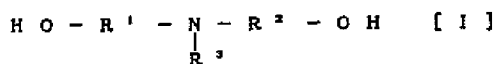
明 細 書

1. 発明の名称

紫外線硬化型樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 下記式 [I] で示されるポリオールを2
～30重量%含むポリオール化合物と、ジイソ
シアネート化合物と、イソシアネート基と反応
する活性水素原子および重合性不飽和基を有す
る化合物とを反応させて得ることを特徴とする
ウレタン(メタ)アクリレート。



[R¹ および R² はエチル基、プロピル基、
および i s o - プロピル基のいずれかであり、
同じものでも異なったものでもよい。

R² は、アルキル基、シクロヘキシル、

-CH₂CH₂OH、および -CH₂CH₂CH₂OH のいずれかで
ある。]

(2) 請求項1に記載のウレタン(メタ)アク
リレート100重量部に対し、単官能(メタ)
アクリレートおよび/または多官能(メタ)ア
クリレート20～150重量部、および光重合
開始剤0.1～20重量部を含有することを特
徴とする紫外線硬化型樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、紫外線硬化型樹脂組成物に関し、
該樹脂組成物は、光ファイバー用被覆材、プラ
スチックのハードコート剤および接着剤等とし
て好適なものである。

<従来の技術>

従来、光ファイバーは、屈折率の異なるガラ
スまたはプラスチックを芯鞘状に繊維化して

芯体とし（コアおよびクラッドからなる）、この芯体の外周面に保護層を設けたもので、光を散乱させずに一端から他端へ送る性質があるので、これを利用した通信技術が実用化されつつある。

このような光ファイバーの保護層は、芯体の外周面に接して芯体を直接保護する第一次被覆材層（ソフト層）とその外層の第二次被覆材層（ハード層）とからなる。さらに、第一次被覆材層と第二次被覆材層とを兼ねて単層とする被覆材層（以下、単層被覆材という）も研究されている。

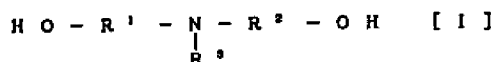
従来、このような光ファイバー用被覆材として使用されている紫外線硬化型樹脂組成物は、主に、ウレタン（メタ）アクリレートと、単官能（メタ）アクリレートや多官能（メタ）アクリレート等のアクリル系希釈剤とから構成されており、ウレタン（メタ）アクリレートは、ポリテトラメチレングリコール、プロピレンオキサイド・テトラヒドロフラン共重合体等のボ

る。

なお、該樹脂組成物の硬化物は、柔軟性、弾性率および破断伸び等の点で、光ファイバー用被覆材、プラスチックのハードコート剤、および接着剤等として利用できる物性を有するものである。

<課題を解決するための手段>

本発明は、下記式〔I〕で示されるポリオールを2～30重量%含むポリオール化合物と、ジイソシアネート化合物と、イソシアネート基と反応する活性水素原子および重合性不飽和基を有する化合物とを反応させて得ることを特徴とするウレタン（メタ）アクリレートを提供する。



〔R¹ および R² はエチル基、プロピル基、

リエーテルタイプのポリオールと、ジイソシアネート化合物と、（メタ）アクリレートとを反応させたものである。

<発明が解決しようとする課題>

上記の通り、従来、光ファイバー用被覆材として使用されている紫外線硬化型樹脂組成物は、主に、ウレタン（メタ）アクリレートと、単官能（メタ）アクリレートや多官能（メタ）アクリレート等のアクリル系希釈剤とから構成されている。

しかし、上記のウレタン（メタ）アクリレートを含有する従来の紫外線硬化型樹脂組成物の硬化物は、弾性率を高くすると伸びが小さくなり、伸びを大きくすると弾性率が小さくなる欠点があった。

本発明は、上記の事実に鑑みてなされたものであり、ウレタン（メタ）アクリレートを含有し、その硬化物が高弾性率、高破断伸びとなる紫外線硬化型樹脂組成物の提供を目的とす

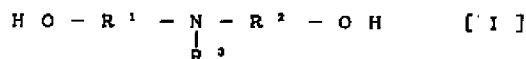
および i s o - プロピル基のいずれかであり、同じものでも異なったものでもよい。

R³ は、アルキル基、シクロヘキシル、-CH₂CH₂OH、および -CH₂CH₂CH₂OH のいずれかである。]

さらに本発明は、前記ウレタン（メタ）アクリレート100重量部に対し、単官能（メタ）アクリレートおよび／または多官能（メタ）アクリレート20～150重量部、および光重合開始剤0.1～20重量部を含有することの特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物を提供する。

本発明の第一の態様は、ウレタン（メタ）アクリレートを提供するものである。

本発明で用いられるポリオール化合物とは、一般式〔I〕で示されるポリオールを含有してなる。



[R^1 、 R^2 はエチル基、プロピル基、または *iso*-プロピル基のいずれかであり、同じものでも異なったものでもよい。 R^3 は、アルキル基、シクロヘキシル、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ のいずれかである。さらに好ましくは、前記アルキル基は、炭素数 1~4 のメチル基、エチル基、プロピル基、*iso*-プロピル基、ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基等であるのがよい。]

一般式 [1] で示されるポリオールを含有するポリオール化合物としては、たとえば *N*-メチルジエタノールアミン、*N*-エチルジエタノールアミン、*N*-シクロヘキシルジエタノールアミン、*N*-プロピルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等がある。

一般式 [1] で示されるポリオール以外の本発明に提供されるポリオール化合物としては、ポリアルキレンポリエーテルがある。具体的には、ポリテトラメチレングリコール、ポリ

プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、テトラヒドロフラン-プロピレンオキシド共重合体、ポリブチレングリコール、グリセリンやトリメチロールプロパン等の多価アルコールに、テトラヒドロフランおよび/またはプロピレンオキシドを付加重合させて得られるポリエーテルポリオール化合物が挙げられる。

ポリエーテルポリオール化合物の分子量は特別な限定はなく、必要に応じて広範囲において使用することができるが、好適な範囲としては 500~2000 である。500 未満では、破断伸びが小さくなり、2000 超では弾性率が小さくなる。

前記一般式 [1] を含有するポリオールはポリオール化合物中に 2~30 重量%含有される。前記一般式 [1] を含有するポリオールが 2 重量%未満では、高弾性率、高破断伸びの効果が少なく、30 重量%超では粘度が高くなりすぎて、被覆剤およびコーティング剤として

の使用ができなくなる。

ジイソシアネート化合物は、通常市販されているものを用いればよく、具体的には、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1-メチル-2, 4-ジイソシアネートシクロヘキサン、1-メチル-2, 6-ジイソシアネートシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が例示され、単独で、もしくは 2 種以上を混合して用いる。

イソシアネート基と反応する活性水素原子および重合性不飽和基を有する化合物としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレー

ト、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン変性ヒドロキシ(メタ)アクリレート等のアクリレートおよびメタクリレートが挙げられるが、硬化速度の向上効果の観点から、メタクリレートよりもアクリレートを使用することが好ましい。

上記のイソシアネート基と反応する活性水素原子と重合性不飽和基を有する化合物は、単独で、もしくは 2 種以上を混合して用いる。

本発明のウレタン(メタ)アクリレートは、上記の成分から合成されるが、その方法は、
① ポリオールとジイソシアネート化合物とを反応させた後、イソシアネート基と反応する活性水素原子と重合性不飽和基を有する化合物を反応させる方法、

② ジイソシアネート化合物とイソシアネート

基と反応する活性水素原子と重合性不飽和基を有する化合物とを反応させた後、ポリオールを反応させる方法等が挙げられ、いずれの方法も適用可能である。

また、この際の反応温度は、30～120℃程度が好ましい。

なお、上記の合成方法にてウレタン(メタ)アクリレートを作成する際の反応モル比は、ポリオール1モルに対し、ジイソシアネート化合物1.2～5.0モル、イソシアネート基と反応する活性水素原子と重合性不飽和基を有する化合物1.3～5.0モル程度が好ましく、特に、OH基とNCO基のモル比(OH/NCO)が1以上となるようにし、反応生成物中にイソシアネート基が残らないようにすることが好ましい。

上記のウレタン(メタ)アクリレートの合成に際しては、必要に応じ、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ヒンズチル・ヒドロキノン等の熱重合禁止剤を全量の

100～5000ppm程度、また、トリエチルアミン、オクタン酸第1スズ、ジブチルスズジラウレート等のウレタン化触媒を全量の100～5000ppm程度添加してもよい。

本発明の第二の態様は、上述したウレタン(メタ)アクリレートを用いて光ファイバー用被覆材などとして有用な紫外線硬化型樹脂組成物を提供するものである。

本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、前記ウレタン(メタ)アクリレートと、単官能(メタ)アクリレートおよび/または多官能(メタ)アクリレートおよび光重合開始剤とを含有してなる。

本発明で用いる単官能(メタ)アクリレートとしては、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、ノニルフェニル(メタ)アクリレートのPO付加物、ノニルフェニル(メタ)アクリレートの

EO付加物等のアリーロキシアルキルアクリレート類；

2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類；

2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、4-メトキシブチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート類；

シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート等のシクロアルキル(メタ)アクリレート類；

ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート等のシクロアルケニル(メタ)アクリレート類；

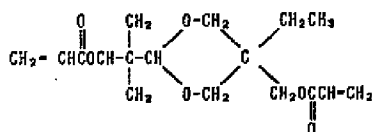
ブトキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ブトキシジエチレングリコールモノ

ノ(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールを導入したモノ(メタ)アクリレート、ヘキシルジグリコール(メタ)アクリレート等のグリコール系(メタ)アクリレート類；

イソデシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。

本発明で用いる多官能(メタ)アクリレートとしては、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,8-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、ヒタン

トインジ(メタ)アクリレート、各種エポキシアクリレート、ビスフェノールAあるいはビスフェノールFあるいはビスフェノールSにエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシドが付加したものとアクリル酸との反応物、



トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)トリイソシアヌレート等が挙げられる。

これらの単官能(メタ)アクリレートや多官能(メタ)アクリレートは、前記ウレタン(メ

タ)アクリレートが比較的高粘度液体あるいはワックス状固体であるので、得られる樹脂組成物にある好ましい粘度範囲に保持する希釈剤としての役割を果たし、さらに、得られる硬化物の弾性率をコントロールする役割も果たすものである。すなわち、ウレタン(メタ)アクリレートだけでは、特に光ファイバー用被覆材として用いる場合、塗布等の作業性に問題があるためである。

なお、本発明の樹脂組成物には、前記ウレタン(メタ)アクリレートに加え、アクリル系希釈剤である前記単官能(メタ)アクリレートおよび/または多官能(メタ)アクリレートを単独で、もしくは2種以上を混合して用いる。

本発明の樹脂組成物は、前記ウレタン(メタ)アクリレートと、前記単官能(メタ)アクリレートおよび/または多官能(メタ)アクリレートとを含有し、後述する紫外線等の光線を照射すると硬化するが、さらに、光重合開始剤を用いると、硬化の効率が上昇する。

本発明で用いる光重合開始剤は、開裂タイプのもので、および水素引き抜きタイプのものである。

開裂タイプのものであるとして、例えば、ベンゾインエチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1等が挙げられる。

水素引き抜きタイプのものであるとして、ベンジル、ベンゾフェノン、2,4-ジエチルチオキサントン等が有効である。

これらは、単独でもしくは2種以上を混合して用いる。

本発明の樹脂組成物に含有される成分は、その含有量は特に制限されないが、前記ウレタン(メタ)アクリレート100重量部に対して、前記単官能(メタ)アクリレートおよび/また

は多官能(メタ)アクリレートは20~150重量部であるのがよい。20重量部未満では樹脂組成物の粘度が高くなりコーティング等の作業性が低下する。また150重量部超ではウレタン(メタ)アクリレートの特性である高弾性率および高破断伸びが得られなくなる。

また光重合開始剤は、前記ウレタン(メタ)アクリレート100重量部に対して0.1~20重量部含有するのがよい。0.1重量部未満であると、光重合開始剤としての効果が小さく、20重量部で効果が飽和するので、それを超えて含有させても効果の向上はない。

また、本発明の樹脂組成物には、その他、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール等の3級アミン系や、トリフェニルホスフィン等のアルキルホスフィン系、β-チオジグリコール等のチオエーテル系等の光増感促進剤、アクリロイルモルホリン等の反応性希釈剤、可焼性を与える高分子化合物、硬化促進剤、内部離型剤、接着促

進剤、透明充填剤、タレ防止剤、分散剤、熱重合禁止剤等を、必要に応じ、適宜加えることができる。

本発明の樹脂組成物は、紫外線等の光線照射によって硬化させるが、紫外線照射源としては、水銀ランプ、高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光等を用いることができる。

<実施例>

以下に、実施例に基づき、本発明を具体的に説明する。

(実施例1)

下記の方法で、表1に組成を示すウレタンアクリレートを合成し、次に、これらのウレタンアクリレート含有し、表2に組成を示す樹脂組成物を得た。これらの樹脂組成物に、下記の条件で紫外線を照射して硬化させた後、硬化物の弾性率、破断伸びおよび粘度を測定した。結果は表2に示した。

5) 破断伸びの測定

樹脂硬化物をガラス板から剥がし、プラスチック2号ダンベルにて打ち抜き、これに20mmの標線をつけ引張速度50mm/minで引っ張った。破断したときの標線間を測定し、破断伸びを求めた。

6) 粘度の測定

E型粘度計を用い、標準コーンを使用して、25℃で測定を行なった。

1) ウレタンアクリレートの合成方法

ポリオール1.00モルと水添MDIを、70～80℃で4時間反応させた後、HPAを表1に示すように加え、80℃でさらに15時間反応させ、目的のウレタンアクリレートを得た。

2) 樹脂組成物の製造方法

表2に示す原料を、常温で十分に攪拌混合した。

3) 樹脂組成物の硬化条件

300mm×100mmのガラス板に、樹脂組成物を200μm厚となるよう塗布した。

ここに、メタルハライドランプを用い、1000mJ/cm²の紫外線を照射し、樹脂組成物を硬化させた。

4) 弾性率の測定

樹脂硬化物をガラス板から剥がし、プラスチック2号ダンベルにて打ち抜き、それを、引張速度1mm/minで引っ張った。2.5%伸び時の応力により、弾性率を求めた。

表

1

(単位: モル/wt%)

		ウレタンアクリレート1	ウレタンアクリレート2	ウレタンアクリレート3	ウレタンアクリレート4	ウレタンアクリレート5	ウレタンアクリレート6
ポリオール	PTMG-850	1.00	0.442/85 0.558/15	0.727/95 0.273/5	0.495/85 0.505/15	0.556/85 0.444/15	0.499/85 0.501/15
	M D A						
	M B A						
	C H E						
ジイソシアネート		水添MDI	2.05	2.05	2.05	2.05	2.56
アクリレート		HPA	2.10	2.10	2.10	2.10	2.63

		ウレタンアクリレート7	ウレタンアクリレート8
ポリオール	PTMG-850	0.873/98 0.127/2	0.246/70 0.754/30
	M D A		
	M B A		
	C H E		
ジイソシアネート		水添MDI	2.05
アクリレート		HPA	2.10

表

2

(単位: 重量部)

		比較例	本 発 明 例									
		1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
配 合 組 成	ウレタンアクリレート1	50	56	50	45	50	50	50	50	45	50	50
	ウレタンアクリレート2											
	ウレタンアクリレート3											
	ウレタンアクリレート4											
	ウレタンアクリレート5											
	ウレタンアクリレート6											
	ウレタンアクリレート7											
	ウレタンアクリレート8											
	フェノキシエチルアクリレート	19	21	19	10	19	19	19	19	14	19	19
	N-ビニルピロリドン	5	5	5	7	5	5	5	5	7	5	5
試 験 方 法	R-604	6	8	6	3	6	6	6	6	4	6	6
	FA-731A	10	—	10	25	10	10	10	10	20	10	10
	アクリロイルモルホリン	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	イルガキュア651	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
弾性率 (kgf/mm ²)	イルガキュア907	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	弾性率 (kgf/mm ²)	55	58	81	113	60	55	55	108	125	57	98
	破断伸び (%)	42	65	50	45	56	65	60	48	42	48	46
粘 度 (cps at 25℃)	粘 度 (cps at 25℃)	3120	—	3560	—	4510	—	—	—	—	3430	8790

【原料の説明】

(名 称)	(メ ー カ ー)	(化 学 組 成)
PTMG-850	三 菱 化 成	ポリテトラメチレングリコール 分子量 850
MDA		n-メチルジエタノールアミン
MBA		n-ブチルジエタノールアミン
CHE		n-シクロヘキシルジエタノールアミン
水添MDI	住友 バイエル ウレタン	水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート
HPA	大 阪 有 機	2-ヒドロキシプロピルアクリレート
R-604	日 本 化 薬	2-(2-アクリロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-5-アクリロキシメチル-5-エチル-1, 3-ジオキサン
FA-731A	日 立 化 成	トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート
イルガキュア 651	チ バ ガ イ ギ ー	ジメチルベンジルケタール
イルガキュア 907	チ バ ガ イ ギ ー	2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1

表2から明らかなように、本発明のウレタン(メタ)アクリレートを用いた樹脂組成物(本発明例1~10)の硬化物は比較例1と比較して、弾性率を損なわずに破断伸びを、また破断伸びを損なわずに弾性率を、さらにはいずれをも同時に向上させることができた。

< 発明の効果 >

本発明により、新規のウレタン(メタ)アクリレートが提供される。

また、本発明により、前記ウレタン(メタ)アクリレートを含有し、硬化してなる樹脂組成物は、高弾性率、高破断伸びおよび高粘度に優れているので、特に光ファイバー用被覆剤、プラスチックのハードコート剤または接着剤等として好適なものである。